



(51) 国際特許分類7 C09D 175/04, 191/06, 5/00, B21D 22/20	A1	(11) 国際公開番号 WO00/50526 (43) 国際公開日 2000年8月31日(31.08.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01127 (22) 国際出願日 2000年2月25日(25.02.00) (30) 優先権データ 特願平11/49530 1999年2月26日(26.02.99) JP 特願平11/360476 1999年12月20日(20.12.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo, (JP) 武田薬品工業株式会社 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒540-8645 大阪府大阪市中央区道修町4丁目1番1号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 森陽一郎(MORI, Yoichiro)[JP/JP] 山崎 真(YAMAZAKI, Makoto)[JP/JP] 和気亮介(WAKE, Ryouusuke)[JP/JP] 〒293-0011 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba, (JP)		布田雅裕(FUDA, Masahiro)[JP/JP] 〒804-8501 福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内 Fukuoka, (JP) 田和 努(TAWA, Tsutomu)[JP/JP] 甲田千佳子(KOUDA, Chikako)[JP/JP] 平田文明(HIRATA, Fumiaki)[JP/JP] 〒532-0024 大阪府大阪市淀川区十三本町2丁目17番85号 武田薬品工業株式会社 化学品カンパニー内 Osaka, (JP) (74) 代理人 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, CA, CN, KR, US, ZA, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: COATING COMPOSITION CAPABLE OF FORMING ALKALI-SOLUBLE LUBRICATING FILM SUITABLE FOR FORMING AND USE THEREOF (54)発明の名称 成形加工に好適なアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物及びその用途 (57) Abstract A coating composition capable of forming an alkali-soluble lubricating film excellent in suitability for press forming and dragging resistance, which comprises as major ingredients (A) a water-based polyurethane composition and (B) a lubricity-imparting agent contained in an amount of 1 to 30 wt.% based on the water-based polyurethane composition on a solid basis; and a metallic product which has been treated so as to have a lubricative surface and be excellent in press formability and dragging resistance, characterized by having been coated with the coating composition in a thickness of 0.5 to 5 μm on a dry basis. Preferably, the coating composition contains as another major ingredient (C) silica particles in an amount of 1 to 30 wt.% based on the water-based polyurethane composition on a solid basis.		

(57)要約

ポリウレタン水性組成物（A）と、前記ポリウレタン水性組成物の固形分に対して1～30wt%の潤滑機能付与剤（B）を主成分として含むプレス成形性、耐かじり性に優れたアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物および該塗料組成物を乾燥皮膜厚さが0.5～5 μ mとなるように被覆してなることを特徴とするプレス成形性、耐かじり性に優れた潤滑表面処理金属製品。好ましくは、塗料組成物が、シリカ粒子（C）を前記ポリウレタン水性組成物の固形分に対して1～30wt%、を主成分としてさらに含有する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レント	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スウジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN キニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR キリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW キニア・ビサオ		TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ヴェトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーゴスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

成形加工に好適なアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物及びその用途

技術分野

本発明は、成形加工に好適なアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物並びにこの塗料組成物を被覆してなる潤滑表面処理金属製品およびこの塗料組成物を被覆して成形加工する金属製品の製造方法に関する。

背景技術

従来、鋼板にプレス成形などの加工を施す際には、潤滑性不足による鋼板表面及び金型表面の傷つきを防止する目的で潤滑油などを塗布することが行われている。この場合には、製造工程を煩雑にし、作業環境を悪化させるだけでなく、プレス成形後の脱脂工程でフロン、トリクロロエタン、ジクロロメタンなどの溶剤を用いた潤滑油除去が必要で、これら溶剤は作業者の健康上、地球環境上好ましくない。

そこで、これら溶剤を使用せず、所望の形状にプレス成形可能な潤滑表面処理金属製品の提供が要望され、種々検討されている。プレス成形後も潤滑皮膜が残存し、加工性、耐食性、耐溶剤性などを両立する非脱膜型潤滑皮膜に加え、プレス成形後のアルカリ脱脂工程において潤滑皮膜が溶解、離脱する脱膜型潤滑皮膜が開発されている。アルカリ脱膜型潤滑皮膜は、美しい金属表面を活かす用途や加工後の溶接性が求められる用途などに用いられる。

特開平 8 - 156177号公報、特開平 8 - 252887号公報、特開平10 -

114014号公報ではアクリル系樹脂を用いたアルカリ脱膜型潤滑皮膜が提案されている。しかし、アクリル系樹脂を用いたアルカリ脱膜型潤滑皮膜では、深絞り加工やしごき加工などの厳しいプレス成形条件下においてはかじりが発生するなど、十分な成形性が得られない場合がある。

本発明は、これらの問題点を解決して、プレス成形性、耐かじり性に優れ、成形加工に好適なアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物およびこの塗料組成物を被覆してなる潤滑表面処理金属製品を提供することを目的とするものである。

発明の開示

発明者らは上述した課題を解決し、プレス成形性、耐かじり性に優れ、成形加工に好適なアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物および潤滑表面処理金属製品を得るべく鋭意研究を重ねた。その結果、ポリウレタン水性組成物と潤滑機能付与剤からなる塗料組成物が上記目的を達成できることを見だし本発明に至った。

すなわち、本発明に係わるアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物（１）は、ポリウレタン水性組成物（Ａ）と、前記ポリウレタン水性組成物の固形分に対して１～３０wt％の潤滑機能付与剤（Ｂ）を主成分として含むこと、および塗料組成物が皮膜形成性でありかつ形成される皮膜がアルカリ可溶性であることを特徴としている。この塗料組成物（１）がポリウレタン水性組成物（Ａ）および潤滑機能付与剤（Ｂ）からなることにより、プレス加工、深絞り加工、しごき加工、ロールフォーミング加工などの厳しい成形加工条件での十分な潤滑性と下地保護が達成される。

本発明に係わるアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物（２）は、上記ポリウレタン水性組成物（Ａ）および潤滑機能付与

剤（B）のほかに、さらに（C）シリカ粒子を前記ポリウレタン水性組成物の固形分に対して1～30wt%含むことを特徴としている。

本発明に係わるアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物（3）は、上記塗料組成物（1）又は（2）においてポリウレタン水性組成物（A）がポリエステルポリオールからなることを特徴としている。このポリウレタン水性組成物（A）がポリエステルポリオールからなることにより、本発明で必要とされるアルカリ可溶性が容易に達成できる。

本発明に係わるアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物（4）は、上記塗料組成物（1）又は（2）においてポリウレタン水性組成物（A）が、親水性基としてカルボキシル基もしくはスルホン酸基又はその塩を含むことを特徴としている。このポリウレタン水性組成物（A）の親水性基がカルボキシル基もしくはスルホン酸基又はその塩であることにより、鋼板表面との優れた密着性を発揮することができ、深絞り加工やしごき加工などの厳しいプレス成形条件での十分な成形性が達成される。

本発明に係わるアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物（5）は、上記塗料組成物（1）又は（2）においてポリウレタン水性組成物（A）の親水性基がカルボキシル基もしくはスルホン酸基のNa塩もしくはK塩であることを特徴としている。このポリウレタン水性組成物（A）の親水性基であるカルボキシル基もしくはスルホン酸基をNaもしくはKで中和することにより、アルカリ脱脂剤による良好な脱膜性が達成される。

本発明に係わるアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物（6）は、上記塗料組成物（1）又は（2）においてポリウレタン水性組成物（A）の親水性基であるカルボキシル基もしくはスルホン酸基又はその塩を酸価で25～180の範囲で有していることを特徴

としている。このポリウレタン水性組成物（A）が親水性基であるカルボキシル基もしくはスルホン酸基又はその塩を酸価で25～180の範囲で有することにより室温においてもアルカリ脱脂剤による良好な脱膜性が達成される。

本発明に係わるアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物（7）は、上記塗料組成物（3）においてポリウレタン水性組成物（A）を構成するポリエステルポリオールが脂肪族二塩基酸それらのジアルキルエステル又はそれらの混合物と、エチレングリコールを反応させてなることを特徴としている。このポリウレタン水性組成物（A）がエチレングリコールとジカルボン酸で構成されるポリエステルポリオールからなることにより、室温のような低温においても本発明で必要とされるアルカリ可溶性が容易に達成できる。

本発明に係わるアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物（8）は、上記塗料組成物（1）、塗料組成物（2）においてポリウレタン水性組成物（A）の親水性基が、カルボキシル基もしくはスルホン酸基又はその塩であることを特徴としている。このポリウレタン水性組成物（A）の親水性基がカルボキシル基もしくはスルホン酸基又はその塩であることにより、鋼板表面との優れた密着性を発揮することができ、深絞り加工やしごき加工などの厳しいプレス成形条件での十分な成形性が達成される。

本発明に係わるアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物（6）は、上記塗料組成物（1）～（5）において潤滑機能付与剤（B）が、ポリオレフィン系ワックス、フッ素系ワックス、パラフィン系ワックス、ステアリン酸系ワックスのうちの1種または2種以上からなることを特徴としている。また、本発明の潤滑表面処理金属製品は上記いずれかの塗料組成物を乾燥皮膜厚さが0.5～5 μ mとなるように被覆してなることを特徴とするプレス成形性、耐か

じり性に優れた鋼板である。

本発明によれば、上記アルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物を金属表面に塗工した表面処理金属製品およびその表面処理金属製品を成形加工する金属製品の製造方法も提供する。

すなわち、本発明に係わる潤滑表面処理金属製品は、金属製品の表面に、ポリウレタン樹脂（A'）と前記ポリウレタン樹脂に対して1～30wt%の潤滑機能付与剤（B）とを含む潤滑皮膜が形成されており、前記潤滑皮膜はアルカリ可溶性でありかつ皮膜厚さが0.5～5 μmであることを特徴とする。

また、本発明に係わる金属製品の製造方法は、i）ポリウレタン水性組成物（A）と前記ポリウレタン水性組成物の固形分に対して1～30wt%の潤滑機能付与剤（B）とを含み、前記ポリウレタン水性組成物は皮膜形成性であり、形成される皮膜はアルカリ可溶性である塗料組成物を、金属製品の表面に塗工してアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成する工程と、

ii）前記アルカリ可溶型潤滑皮膜で表面処理された金属製品を成形加工する工程と、

iii）成形加工された前記金属製品をアルカリで処理して前記アルカリ可溶型潤滑皮膜を除去する工程を含むことを特徴とする。

図面の簡単な説明

図1～3は、本発明のアルカリ可溶型潤滑皮膜形成可能塗料組成物を鋼板表面に塗工し、潤滑皮膜を形成した鋼板を成形加工してから、潤滑皮膜を除去するプロセスを説明する図である。

発明の実施するための最良の形態

以下本発明をさらに詳述する。

本発明者らは、深絞り加工やしごき加工などの厳しいプレス成形条件下において十分な成形性が得られ、かつプレス成形後のアルカリ脱脂工程において潤滑皮膜が溶解、離脱するアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成する塗料組成物、この塗料組成物を塗布してなる潤滑表面処理金属製品を鋭意検討した結果、ポリウレタン水性組成物と潤滑機能付与剤からなる塗料組成物が、上記性能を満たすことを突き止めた。

本発明に係るポリウレタン水性組成物は、1分子当たり少なくとも2個の活性水素基を有する化合物と、1分子あたり少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物を反応させて得られるポリウレタン樹脂が、水に溶解または分散されたものである。この反応方法については、2個の活性水素基を有する化合物と1分子あたり少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物とをイソシアネート基と活性水素基の比（NCO基／OH基）でイソシアネート基過剰の状態に反応させてまずイソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーを調整し、水中に溶解または分散させた後、ポリアミン化合物等の鎖延長剤を反応させることにより高分子量化する方法で有利である。ポリウレタンプレポリマーの調整では、イソシアネート基と活性水素基の比を、好ましくは1.1～3.0、より好ましくは1.2～2.0とする。

本発明のポリウレタン水性組成物中のポリウレタン樹脂の分子量は、例えば重量平均分子量10,000～1,000,000であり、好ましくは50,000～500,000である。従って、本発明のポリウレタン水性組成物から得られるポリウレタン樹脂皮膜の分子量も同様である。

まず、前記1分子当たり少なくとも2個の活性水素基を有する化合物について説明する。

前記1分子当たり少なくとも2個の活性水素基を有する化合物と

しては、例えば活性水素を有する基として、アミノ基、水酸基、メルカプト基を有する化合物が挙げられるが、イソシアネート基との反応速度、及び塗布後の機械的物性を考えると、水酸基を有する化合物が好ましい。また、前記活性水素基を有する化合物の官能基数は塗膜の機械的物性を良好に保つという点から2～6が好ましく、2～4が特に好ましい。

また、前記活性水素基を有する化合物の分子量は、最終的な塗膜性能に与えるウレタン結合の濃度、及び製造上の作業性の点から、200～10000が好ましく、300～5000が特に好ましい。

前記活性水素基が水酸基である化合物としては、例えばポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリヒドロキシアリカン、ひまし油、ポリウレタンポリオール、又はそれらの混合物が挙げられる。

前記ポリエステルポリオールの具体例としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸等の二塩基酸もしくはそれらのジアルキルエステル又はそれらの混合物と、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタングリコール、3, 3'-ジメチロールヘプタン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等のグリコール類もしくはそれらの混合物とを反応させて得られるポリエステルポリオール、例えばポリカプロラクトン、ポリバレロラクトン、ポリ(β -メチル- γ -バレロラクトン)等のラクトン類を開環重合して得られるポリエステルポリオール等が挙げられる。

前記ポリエーテルポリオールの実例としては、例えば水、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の低分子ポリオールを開始剤として用いて、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のオキシラン化合物を重合させることにより得られるポリエーテルポリオール等が挙げられる。

前記ポリエーテルエステルポリオールの実例としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸等の二塩基酸もしくはそれらのジアルキルエステル又はそれらの混合物と、上記ポリエーテルポリオールとを反応させて得られるポリエーテルエステルポリオール等が挙げられる。

前記ポリエステルアミドポリオールの実例としては、上記ポリエステル化反応に際し、例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアミノ基を有する脂肪族ジアミンを原料として前記ポリエステル化反応物の原料に追加して反応させることによって得られるもの等が挙げられる。

前記アクリルポリオールの実例としては、1分子中1個以上の水酸基を有する重合性モノマー、例えばアクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル等あるいはこれらの対応するメタクリル酸誘導体等と、例えばアクリル酸、メタクリル酸又はそのエステルとを共重合させることによって得られるもの等が挙げられる。

前記ポリカーボネートポリオールの実例としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパングリオール、1, 4-ブタングリオール、1, 5-ペンタングリオール、1, 6-ヘキサングリオール、1, 9-ノナングリオール、1, 8-ノナングリオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロ

ピレングリコール、1，4－シクロヘキサンジオール、1，4－シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノール－Aからなる群から選ばれた1種又は2種以上のグリコールとジメチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、ホスゲン等とを反応させることにより得られるもの等が挙げられる。

前記ポリヒドロキシアルカンの具体例としては、イソプレン、ブタジエン、又はブタジエンとアクリルアミド等とを共重合させて得られる液状ゴム等が挙げられる。

前記ポリウレタンポリオールの具体例としては、例えば1分子中にウレタン結合を有するポリオールが挙げられ、前記ポリオールは、例えば分子量200～5000のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール等を後述する1分子当たり少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物とを(NCO基/OH基)のモル数が1未満、好ましくは0.9以下で反応させることにより得られたもの等が挙げられる。

さらに前記したポリオール以外に、分子量が62～200の低分子量ポリオールを混合してもよい。これら低分子量ポリオールの具体例としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1，3－プロパンジオール、1，4－ブタンジオール、1，5－ペンタンジオール、1，6－ヘキサンジオール、1，9－ノナンジオール、1，8－ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、2－メチルペンタンジオール、3－メチルペンタンジオール、3，3－ジメチロールヘプタン、2，2，4－トリメチル－1，3－ペンタンジオール、2，4－ジエチル－1，5－ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1，4－シクロヘキサンジオール、1，4－シクロヘキサンジメタノール等のポリエステルポリオールの製造に使用されるグリコール類や、グリセリン、トリ

メチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の化合物が挙げられる。

前記各種の活性水素基を有する化合物が使用されるが、アルカリ可溶性を達成するにはポリエステルポリオール、およびポリエステルポリオールで構成されるポリウレタンポリオールが好ましい。また、特に室温のような低い温度でのアルカリ可溶性を達成するためには、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸等の脂肪族二塩基酸もしくはそれらのジアルキルエステル又はそれらの混合物と、エチレングリコールを反応させて得られるポリエステルポリオールが好ましい。

次に、1分子当たり少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物について説明する。

本発明で使用される1分子当たり少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物としては、例えばトリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4'-又は2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカプロエート等の脂肪族ジイソシアネート、例えば1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキ

サン、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート、例えば m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-又は2, 6-トリレンジイソシアネートもしくはその混合物、4, 4'-トリレンジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、4-4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、例えば1, 3-又は1, 4-キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-又は1, 4-ビス（1-イソシアネート-1-メチルエチル）ベンゼン、もしくはその混合物等の芳香脂肪族ジイソシアネート、例えばトリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアネートトルエン、1, 3, 5-トリイソシアネートヘキサン等のトリイソシアネート、例えば4, 4'-ジフェニルジメチルエタン-2, 2'-5, 5'-テトライソシアネート等のテトライソシアネート等のポリイソシアネート単量体、上記ポリイソシアネート単量体から誘導されたダイマー、トリマー、ビウレット、アロファネート、カーボジイミド、炭酸ガスと上記ポリイソシアネート単量体とから得られる2, 4, 6-オキサジアジントリオン環を有するポリイソシアネート、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3'-ジメチロールヘプタン、シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセロール、

トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の分子量 200未満の低分子量ポリオールの上記ポリイソシアネート単量体への付加体、分子量200 未満の低分子量ポリオールの上記ポリイソシアネート単量体への付加体等が挙げられる。

前記各種のイソシアネート基を有する化合物が使用されるが、十分な加工性を達成するには芳香族、芳香脂肪族、もしくは脂環族イソシアネート化合物が好ましい。

また、本発明のポリウレタン水性組成物において、ポリウレタンプレポリマーを水中に溶解させる又は分散させるため、ポリウレタンプレポリマー中に親水性基を導入するか又は界面活性剤を添加する。

ポリウレタンプレポリマー中に親水性基を導入するには、例えば分子内に少なくとも1個以上の活性水素基を有し、かつカルボキシル基、スルホン酸基、スルホネート基、エポキシ基、ポリオキシエチレン基等の親水性基を含有する化合物の少なくとも1種以上を、前記ポリウレタンプレポリマー製造時に共重合させればよい。

前記親水性基含有化合物としては、例えば2-オキシエタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、スルホ安息香酸、スルホコハク酸、5-スルホイソフタル酸、スルファニル酸、1, 3-フェニレンジアミン-4, 6-ジスルホン酸、2, 4-ジアミノトルエン-5-スルホン酸等のスルホン酸含有化合物およびこれらの誘導体、又はこれらを共重合して得られるポリエステルポリオール、例えば2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、ジオキシマレイン酸、2, 6-ジオキシ安息香酸、3, 4-ジアミノ安息香酸等のカルボキシル基含有化合物もしくはこれらの誘導体、又はこれらを共重合して得られるポリエステルポリオール、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハ

ク酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等無水基を有する化合物と活性水素基を有する化合物を反応させてなるカルボキシル基含有化合物もしくはこれらの誘導体、エチレンオキサイドの繰り返し単位を少なくとも3重量%以上含有し、ポリマー中に少なくとも1個以上の活性水素基を含有する分子量300~10000のポリエチレン-ポリアルキレン共重合体等のノニオン基含有化合物又はこれらを共重合して得られるポリエーテルエステルポリオール等が挙げられる。共重合の際には、これら親水性基含有化合物を単独で、もしくは2種以上組み合わせて使用する。

また前記親水性基を含有するポリウレタンプレポリマーの水溶解又は分散性を更に良くするため、および親水性基を分子中に含有しないポリウレタンプレポリマーを水に溶解または分散させるため、界面活性剤を使用してもよい。

界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体の様なノニオン系界面活性剤、またはラウリル硫酸ソーダ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダの様なアニオン系界面活性剤が用いられる。

しかし、鋼板への密着性等の性能から、界面活性剤を含まないソープフリー型が好ましく、特にカルボキシル基含有化合物および／またはスルホン酸基を含有してなるポリウレタン水性組成物が好ましい。

また、室温における良好な脱膜性を達成するためには、25~180の酸価を有するカルボキシル基及び／またはスルホン酸基又はその塩を含有するポリウレタン水性組成物が好ましい。

また、前記ポリウレタン水性組成物において、親水性基としてカルボキシル基、スルホン酸基のようなアニオン性の基が使用された

場合には、水中に良好に溶解、又は分散させるために、中和剤が使用される。

中和において使用できる中和剤としては、例えばアンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリメチルアミン、ジメチルエタノールアミン等の第3級アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の塩基性物質が挙げられ、これらを単独で、又は2種以上の混合物で使用してもよいが、アルカリ脱脂剤による良好な脱膜性を達成するためには水酸化ナトリウム、及び／または水酸化カリウムを使用することが好ましい。

中和剤の添加方法としては、前記ポリウレタンプレポリマーに直接添加してもよいし、水中に溶解、又は分散させる時に水中に添加しても良い。中和剤の添加量は、親水性基に対して 0.1～2.0 当量、より好ましくは 0.3～1.3 当量である。

また、前記ポリウレタンプレポリマーを合成する際には、有機溶剤を使用することも可能である。有機溶剤を使用する場合、具体例としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、アセトニトリル、N-メチルピロリドン等が挙げられる。反応原料に対する前記有機溶剤の量は、3～50重量％程度が好ましい。

前記ポリウレタンプレポリマーは、ホモジナイザー、ミキサー等を用いて水中に溶解または分散させる。この温度は、親水性基を中和している塩基性物質の蒸発を防止し、作業性を確保するため室温～70℃程度が好ましい。また、この水等の媒体に分散する際ポリウレタン水性組成物の濃度は、粘度を余り増加させず、貯蔵安定性を保持するため10～50重量％が好ましい。

また、さらに他の鎖延長剤を反応させることにより高分子量化をはかることも可能である。前記鎖延長剤としては、例えば公知のポ

リアミン化合物等が使用される。前記ポリアミン化合物としては、例えばエチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1, 4-シクロヘキサンジアミン等のジアミン類、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアミン類、ヒドロキシエチルヒドラジン、ヒドロキシエチルジエチレントリアミン、2-〔(2-アミノエチル)アミノ〕エタノール、3-アミノプロパンジオール等のアミノ基と水酸基をもつ化合物、ヒドラジン類、酸ヒドラジド類が挙げられる。前記ポリアミン化合物は、単独で、又は2種以上の混合物で使用される。

また、本発明に係るポリウレタンエマルションには、塗膜形成性を改善することを目的として、必要に応じて造膜助剤を添加してもよい。

前記造膜助剤の具体例としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート等のアルコール類、セロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチ

ルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノイソブチルエーテル等のエーテル類、ブチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート等グリコールエーテルエステル類等が挙げられる。これら助溶剤も、必要に応じて、単独で又は2種以上の混合物で用いられる。

次に潤滑機能付与剤について説明する。

潤滑機能付与剤は表面の摩擦係数を低減することによりさらに潤滑性を付与し、かじり等を防止してプレス加工性、しごき加工性を向上する作用を有している。潤滑機能付与剤としては、得られる皮膜に潤滑性能を付与するものであればよいが、ポリオレフィン系（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、フッ素系（ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル等）、パラフィン系、ステアリン酸系ワックスのうちの1種または2種以上からなるものが好ましい。

粒子状の潤滑機能付与剤の平均粒子径は5 μ m以下が好ましい。5 μ mを越えると、皮膜の連続性、均一性が失われ潤滑皮膜の下地鋼板との密着性や塗料密着性の低下、潤滑付与剤の剝離が発生することに加え、塗料組成物としての貯蔵安定性が低下する。潤滑機能付与剤のより好ましい平均粒子径は0.5～4 μ mの範囲内である。

潤滑機能付与剤の添加量としては、ポリウレタン水性組成物の固形分に対して1～30wt%が好ましい。1%未満では要求される潤滑効果が得られない。30wt%を越えると皮膜強度が低下したり、潤滑付与剤の剝離が発生するなどの問題がある。潤滑機能付与剤のより好ましい含有量は5～20wt%の範囲内である。

本発明のアルカリ可溶型潤滑皮膜形成性塗料組成物において、シリカ（C）は、皮膜強度、鋼板との密着性を向上させる場合に添加する。シリカ粒子は、水分散性コロイダルシリカ、粉碎シリカ、気相法シリカなどいずれのシリカ粒子であっても良い。皮膜の加工性、耐食性発現を考慮すると、1次粒子径は2～30nmで、2次凝集粒子径は100nm以下が好ましい。

シリカの添加量としてはポリウレタン水性組成物の固形分に対して1～30wt%が好ましい。1%未満では十分な耐食性の向上効果が得られないことと、下層との十分な密着性が得られない。30%を越えると皮膜の伸びが減少するため加工性が低下しかじりが発生しやすくなる。

本発明の潤滑樹脂皮膜には、（A，A'），（B），（C）成分以外に、意匠性を付与するための顔料や、導電性を付与する導電性添加剤、増粘剤、消泡剤、分散剤、乾燥剤、安定剤、皮張り防止剤、かび防止剤、防腐剤、凍結防止剤等を目的に応じて、樹脂の物性を低下させない範囲内で添加することができる。

本発明の潤滑樹脂皮膜の厚さは0.5～5 μ mの範囲が好ましい。厚さが0.5 μ m未満であると、加工時の押圧によりめっき層まで達する損傷を防止できず、かつ摺動が加わるために要求される加工性を得ることが出来ない。5 μ m以上であると成形時の塗膜剝離粉の発生が増加し金型の手入れを頻繁に実施する必要があるため、生産性を低下させる。また、本発明の潤滑樹脂皮膜は目的に応じて金属板の両面又は片面に被覆される。

本発明の潤滑樹脂皮膜の形成方法としては、ロールコーター塗装、リンガーロール塗装、スプレー塗装、バーコーター塗装、エアナイフ絞り塗装、浸漬塗装、刷毛塗りなど、ポリウレタン塗料組成物について従来公知の方法で塗布し、熱風炉、誘導加熱炉、赤外線炉

などの乾燥工程において、金属板到達温度で $40 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲で乾燥・焼付けして形成することができる。

また、本発明において、さらなる耐食性や密着性を得るために下地にリン酸塩処理やクロメート処理を施してもかまわない。この場合のクロメート処理としては、電解型クロメート、反応型クロメートおよび塗布型クロメートのいずれの処理をあげることができる。クロメート皮膜は還元したクロム酸にシリカ、燐酸、親水性樹脂の中から少なくとも1種以上を含有したクロメート液を塗布、乾燥したものが好ましい。

リン酸塩の付着量としては、リン酸塩として $0.5 \sim 3.5 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。クロメートの付着量としては、金属クロム換算で $5 \sim 150 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $10 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ の範囲が好ましい。 5 mg/m^2 未満では優れた耐食性効果が得られず、 150 mg/m^2 を超えると成形時にクロメート皮膜の凝集破壊が起こるなど、加工性を劣化させる。

さらに、目的に応じ下地に酸洗処理、アルカリ処理、電解還元処理、コバルトめっき処理、ニッケルめっき処理、シランカップリング処理、無機シリケート処理を施してもかまわない。

本発明において適用可能な金属製品としては、亜鉛めっき鋼板、亜鉛-ニッケルめっき鋼板、亜鉛-鉄めっき鋼板、亜鉛-クロムめっき鋼板、亜鉛-アルミニウムめっき鋼板、亜鉛-チタンめっき鋼板、亜鉛-マグネシウムめっき鋼板、亜鉛-マンガンめっき鋼板等の亜鉛系の電気めっき、溶融めっき、蒸着めっき鋼板、アルミニウムまたはアルミニウム合金めっき鋼板、鉛または鉛合金めっき鋼板、錫または錫合金めっき鋼板、さらにはこれらのめっき層に少量の異種金属元素あるいは不純物としてコバルト、モリブデン、タンゲステン、ニッケル、チタン、クロム、アルミニウム、マンガン、鉄

、マグネシウム、鉛、アンチモン、錫、銅、カドミウム、ヒ素等を含有したもの、または／およびシリカ、アルミナ、チタニア等の無機物を分散させたものが含まれる。さらには、以上のめっきと他の種類のめっき、例えば鉄めっき、鉄－りんめっき等と組み合わせた複層めっきにも適用可能である。

さらに、ステンレス鋼板、冷延鋼板、熱延鋼板、亜鉛板、亜鉛合金板、アルミニウム板、アルミニウム合金板、等にも使用可能である。

本発明の潤滑皮膜を形成した鋼板はさらに潤滑油または潤滑防錆油を塗布することができる。ただし、塗布する潤滑油または潤滑防錆油は、本発明の潤滑皮膜を膨潤または溶解させないものが望ましい。

次に、本発明の潤滑皮膜を形成した鋼板などの金属製品に、プレス加工、深絞り加工、しごき加工、ロールフォーミング加工などの成形加工を行う。このような厳しい条件の成形加工を行っても、本発明の潤滑皮膜を形成した鋼板などの金属製品は、ポリウレタンの耐成形加工性と潤滑機能付与剤の潤滑性の働きにより、十分な成形性、潤滑性を有し、また金属表面の傷つき、かじりなどが防止される。

こうして、本発明の潤滑皮膜を形成した鋼板などの金属製品を成形加工した後、金属製品の潤滑皮膜はアルカリで処理して除去することができる。

図 1 ～ 3 を参照して、本発明のアルカリ可溶型潤滑皮膜形成性塗料組成物を用いた金属の潤滑皮膜形成、成形加工、潤滑皮膜除去の様子を説明する。鋼板 1 に、本発明のアルカリ可溶型潤滑皮膜形成性塗料組成物を塗工して潤滑皮膜 2 を形成する（図 1）。潤滑皮膜 2 を形成した鋼板 1 を、例えば、深絞り加工して、成形製品 3 を得

る。この成形製品は鋼板 4 と潤滑皮膜 5 とからなるが、鋼板 4 に傷やかじりは見られない（図 2）。成形加工後、金属製品 3 をアルカリ溶液を用い、浸漬法あるいはスプレー法などで処理して潤滑皮膜 5 を除去し、最終製品としての金属製品 4 を得る（図 3）。

実施例

次に本発明を実施例によって説明する。

1. 供試材

（1）金属板の種類

本発明の潤滑皮膜を塗布する金属板として以下を用いた。

電気亜鉛めっき鋼板（板厚 0.8mm、めっき付着量 $20 \text{ g} / \text{m}^2$ ）

電気亜鉛－ニッケル合金めっき鋼板

（板厚 0.8mm、めっき付着量 $20 \text{ g} / \text{m}^2$ ）

電気亜鉛－鉄合金めっき鋼板

（板厚 0.8mm、めっき付着量 $20 \text{ g} / \text{m}^2$ ）

溶融亜鉛めっき鋼板（板厚 0.8mm、めっき付着量 $150 \text{ g} / \text{m}^2$ ）

溶融亜鉛－鉄合金めっき鋼板

（板厚 0.8mm、めっき付着量 $45 \text{ g} / \text{m}^2$ ）

溶融亜鉛－アルミニウム合金めっき鋼板

（板厚 0.8mm、めっき付着量 $150 \text{ g} / \text{m}^2$ ）

溶融アルミニウム－ケイ素合金めっき鋼板

（板厚 0.8mm、めっき付着量 $50 \text{ g} / \text{m}^2$ ）

溶融アルミニウム－ケイ素－マグネシウム合金めっき鋼板

（板厚 0.8mm、めっき付着量 $50 \text{ g} / \text{m}^2$ ）

ステンレス鋼板（板厚 0.8mm、SUS430、仕上げ 2 B）

アルミニウム合金板（板厚 0.8mm）

冷延鋼板（板厚 0.8mm）

(2) クロメート処理

上記めっき鋼板についてはクロム還元率 ($\text{Cr(VI)} / \text{全Cr}$) = 0.4 のクロム酸にコロイダルシリカを加えた塗布型クロメート液を上記めっき鋼板にロールコートにてクロム付着量が金属クロム換算で 20mg/m^2 となるよう塗布し、加熱乾燥させクロメート皮膜を形成した。ステンレス鋼板、アルミニウム合金板、冷延鋼板についてはクロメート未処理である。

2. ポリウレタン水性組成物の製造

(製造例 1)

攪拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、シリカゲル乾燥管、温度計を備えた 4 口フラスコに、3-イソシアネートメチルー 3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート 137.32 g、ジメチロールプロピオン酸 42.21 g、トリエチレングリコール 9.46 g、アジピン酸、エチレングリコールからなる分子量 2,000 のポリエステルポリオール 126.01 g、溶剤として酢酸エチル 135.00 g を加え、窒素雰囲気下、75℃ に昇温、更にジブチル錫ジラウレート 0.05 g を添加し 5 時間攪拌し、処定のアミン当量に達したことを確認し、ポリウレタンプレポリマーの酢酸エチル溶液を得た。このポリウレタンプレポリマー酢酸エチル溶液 402.86 g を、水酸化ナトリウム 11.28 g を水 650.00 g 中に溶解させた水溶液中にホモディスパーを用いて分散、エマルジョン化し、ヒドラジーン水和物 6.72 g を水 50.00 g で希釈したものを添加することにより鎖伸長反応させ、更に 50℃、150mmHg の減圧下でポリウレタンプレポリマー合成時に使用した酢酸エチルを留去することにより、溶剤を実質的に含まない、固形分濃度 30%、粘度 100cps のポリウレタンエマルジョン A を得た。

(製造例 2)

攪拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、シリカゲル乾燥管、温

度計を備えた4つ口フラスコに、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン107.28g、ジメチロールプロピオン酸 21.96g、ネオペンチルグリコール 14.23g、アジピン酸、エチレングリコールからなる分子量2000のポリエステルポリオール136.54g、溶剤としてN-メチルピロリドン120.00gを加え、窒素雰囲気下、70℃に昇温、5時間攪拌した後処定のアミン当量に達したことを確認し、ポリウレタンプレポリマーのN-メチルピロリドン溶液を得た。このポリウレタンプレポリマー溶液375.96gを、トリイソプロパノールアミン 29.46gを水537.21g中に溶解させた水溶液中にホモディスパーを用いて分散、エマルジョン化し、ヒドラジーン水和物7.37gを水 50.00gで希釈したものを添加し鎖伸長反応させることにより、固形分濃度30%、粘度 50cpsのポリウレタンエマルジョンBを得た。

(製造例3)

攪拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、シリカゲル乾燥管、温度計を備えた4つ口フラスコに、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン101.91g、ジメチロールプロピオン酸 20.86g、ネオペンチルグリコール 13.52g、分子量2000のポリカーボネートジオール129.71g、溶剤としてアセトニトリル114.00gを加え、窒素雰囲気下、70℃に昇温、5時間攪拌した後処定のアミン当量に達したことを確認し、ポリウレタンプレポリマーのアセトニトリル溶液を得た。このポリウレタンプレポリマー溶液377.82gを、トリイソプロパノールアミン 28.12gを水 630g中に溶解させた水溶液中にホモディスパーを用いて分散、エマルジョン化し、ヒドラジーン水和物7.41gを水 70.00gで希釈したものを添加し鎖伸長反応させ、更に50℃、150mmHgの減圧下でポリウレタンプレポリマー合成時に使用したアセトニトリルを留去することにより、溶剤を実質

的に含まない、固形分濃度30%、粘度 20cpsのポリウレタンエマルジョンCを得た。

(製造例4)

攪拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、シリカゲル乾燥管、温度計を備えた4つ口フラスコに、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート 87.11g、1,3-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン 31.88g、ジメチロールプロピオン酸 41.66g、トリエチレングリコール 4.67g、アジピン酸、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオールからなる分子量 2,000のポリエステルポリオール 62.17g、溶剤としてアセトニトリル 122.50gを加え、窒素雰囲気下、70℃に昇温、4時間攪拌した後処定のアミン当量に達したことを確認し、ポリウレタンプレポリマーのアセトニトリル溶液を得た。このポリウレタンプレポリマー溶液 346.71gを、水酸化ナトリウム 12.32gを水 639.12g中に溶解させた水溶液中にホモディスパーを用いて分散、エマルジョン化し、2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタノール 12.32gを水 110.88gで希釈したものをポリウレタンエマルジョン中に添加、鎖伸長反応させ、更に50℃、150mmHgの減圧下でポリウレタンプレポリマー合成時に使用したアセトニトリルを留去することにより、溶剤を実質的に含まない、固形分濃度25%、粘度 30cpsのポリウレタンエマルジョンDを得た。

(製造例5)

攪拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、シリカゲル乾燥管、温度計を備えた4つ口フラスコに、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート 87.11g、1,3-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン 31.88g、ジメチロールプロピオン酸 41.66g、トリエチレングリコー

ル4.67 g、アジピン酸、エチレングリコールからなる分子量 2,000 のポリエステルポリオール 62.17 g、溶剤としてアセトニトリル12 2.50 gを加え、窒素雰囲気下、70℃に昇温、4時間攪拌した後処定のアミン当量に達したことを確認し、ポリウレタンプレポリマーのアセトニトリル溶液を得た。このポリウレタンプレポリマー溶液34 1.12 gを、水酸化カリウム 16.15 gを水640.92 g中に溶解させた水溶液中にホモディスパーを用いて分散、エマルジョン化し、2-〔(2-アミノエチル)アミノ〕エタノール 12.12 gを水109.08 gで希釈したものをポリウレタンエマルジョン中に添加、鎖伸長反応させ、更に50℃、150mmHgの減圧下でポリウレタンプレポリマー合成時に使用したアセトニトリルを留去することにより、溶剤を実質的に含まない、固形分濃度25%、粘度 30cpsのポリウレタンエマルジョンEを得た。

3. 潤滑表面処理金属製品の製造

(実施例1)

製造例1で得たポリウレタン水性組成物	500重量部
固体潤滑剤(注1)	37重量部(10*)
シリカ(注2)	75重量部(10*)

(*ウレタン樹脂固形分 100に対する添加量)

(注1) 固体潤滑剤

軟化点：110℃、平均粒径：2.5 μmの低密度タイプポリエチレンワックス樹脂固形分比：40%

(注2) シリカ

平均粒径10~20nm、pH 8.6、加熱残分約20%のコロイダルシリカ

以上の構成で表1および表2に示す組成比の潤滑皮膜を上記金属板にバーコーター塗装し、180℃の加熱炉を用いて金属板温到達温度80℃で焼付乾燥し形成した。

実施例No 1～27及び比較例 1～4（表 1）、または実施例No 1～29及び比較例No 1～3（表 2）

前記実施例 1 において、金属板および潤滑皮膜組成を後記表 1 および表 2 に示す配合とする以外は実施例 1 と同様に行い、潤滑表面処理金属製品を製造した。樹脂の比較材としてアクリル系樹脂について同様の評価を行った。

これらのサンプルに対して以下の試験および性能評価を行った。

4. 試験、評価法

（1）型かじり性評価

円筒ポンチの油圧成形試験機により、下記条件で成形試験を行い、型かじり性を評価した。

- ・ポンチ径：70mmφ ・ブランク径 150mm
- ・押付荷重：5 kgf/cm² ・成形速度：3.3×10⁻²m/s
- ・工具条件：FCD-500

なおすべて最大成形高さの80%まで成形した。型かじり性の評価は次の指標に依った。

- ◎：成形可能で、鋼板表面の欠陥無し
- ：成形可能で、鋼板表面の欠陥無し、摺動面わずかに変色
- △：成形可能で、鋼板表面にわずかにかじり疵発生
- ×：成形可能で、鋼板表面に線状かじり疵多数発生

また、加工後の樹脂カス発生状況を次の指標で評価した。

- ◎：カス発生無し
- ：極わずかに樹脂カス発生
- △：少し樹脂カス発生
- ×：樹脂カス多数発生

（2）脱脂性評価

FC-4358脱脂液（日本パーカライジング製、pH=10.5に調整、温

度70℃)を試験片に8秒間スプレーした後水洗し、乾燥後の皮膜残存率を赤外分光分析にて測定し評価した。

◎：皮膜残存無し

○：皮膜残存5%以下

△：皮膜残存5%超10%以下

×：皮膜残存10%超

表1および2に示すように、本発明に属す潤滑表面処理金属製品はいずれも、型かじり性に優れ、加工後カス発生しにくく、またアルカリ脱脂による皮膜除去性も良好である。

産業上の利用可能性

本発明によって、プレス成形性、耐かじり性に優れたアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成可能な塗料組成物およびこの組成物を使用した潤滑表面処理金属製品を提供でき、成形後にアルカリ脱脂を行う鋼板用途への寄与が著しい。したがって、本発明の産業上の価値は極めて高いといえる。

表 1 評価結果 (その1)

No.	金 属 板 種	クロマト 付着量 (mg/m ²)	ウレタン 樹脂種	固 体 潤 滑 剤 種 類 及 び 組 成 比						シ リ カ	膜 厚 (μm)	型かじ り性評 価結果	加工後 が発生 状況	脱脂性評 価7H剥 膜後皮膜 残存率	備 考				
				PE 777A	PE 777B	PTFE 777S	ポリイ ソブレン	スチレン Ca777S											
									添加量 (%)							添加量 (%)	添加量 (%)	添加量 (%)	添加量 (%)
1	電気亜鉛めっき鋼板	20	樹脂A	10						10	1.0	◎	◎						
2	電気亜鉛ーニッケル合金めっき鋼板	20	樹脂A	10						10	1.0	◎	◎	◎					
3	電気亜鉛ー鉄合金めっき鋼板	20	樹脂A	10						10	1.0	◎	◎	◎					
4	溶融亜鉛めっき鋼板	20	樹脂A	10						10	1.0	◎	◎	◎					
5	溶融亜鉛ー7Niニッケル合金めっき鋼板	20	樹脂A	10						10	1.0	◎	◎	◎					
6	溶融亜鉛ー鉄合金めっき鋼板	20	樹脂A	10						10	1.0	◎	◎	◎					
7	溶融7Niニッケルー41系合金めっき鋼板	20	樹脂A	10						10	1.0	◎	◎	◎					
8	溶融7Niニッケルー41系ー7Ni7Cu合金めっき鋼板	20	樹脂A	10						10	1.0	◎	◎	◎					
9	溶融7Niニッケルー41系合金めっき鋼板	20	樹脂A			10				10	1.0	◎	◎	◎					
10	溶融7Niニッケルー41系合金めっき鋼板	20	樹脂A				10			10	1.0	◎	◎	◎					
11	溶融7Niニッケルー41系合金めっき鋼板	20	樹脂A					10		10	1.0	◎	◎	◎					
12	溶融7Niニッケルー41系合金めっき鋼板	20	樹脂A	10					10	10	2.0	◎	◎	◎					
13	溶融7Niニッケルー41系合金めっき鋼板	20	樹脂A	10						10	3.0	◎	◎	◎					
14	溶融7Niニッケルー41系合金めっき鋼板	20	樹脂A	10						10	5.0	◎	◎	◎					
15	溶融7Niニッケルー41系合金めっき鋼板	20	樹脂A	5						10	1.0	◎	◎	◎					
16	溶融7Niニッケルー41系合金めっき鋼板	20	樹脂A	25						10	1.0	◎	◎	◎					
17	溶融7Niニッケルー41系合金めっき鋼板	20	樹脂A		10					10	1.0	◎	◎	◎					
18	溶融7Niニッケルー41系合金めっき鋼板	20	樹脂B	10						10	1.0	◎	◎	◎					
19	溶融7Niニッケルー41系合金めっき鋼板	20	樹脂C	10						10	1.0	◎	◎	○					

表 1 評価結果 (その2)

No.	金 属 板 種	クローテート 付 着 量 (mg/m ²)	ウレタン 樹 脂 樹脂種	固 体 潤 滑 剤 種 類 及 び 組 成 比						シリ カ	膜 厚 (μm)	型かじ り性評 価結果	加工後 が發生 状況	脱脂性評 価別脱 脂後皮膜 残存率	備 考
				PE	PE	PTFE	ポリイ マックス	ステアリン酸 Caワックス							
				ワックス 添加量 (%)	ワックス 添加量 (%)	ワックス 添加量 (%)	ワックス 添加量 (%)	添加量 (%)							
20	スチルス 銅板	未処理	樹脂A	10						10	1.0	◎	◎		本 発 明
21	スチルス 銅板	未処理	樹脂A			10				10	1.0	◎	◎		
22	スチルス 銅板	未処理	樹脂A				10			10	1.0	◎	◎		
23	スチルス 銅板	未処理	樹脂A						10	10	1.0	◎	◎		
24	スチルス 銅板	未処理	樹脂A	10						10	0.5	◎	◎		明
25	スチルス 銅板	未処理	樹脂A	10						10	3.0	◎	◎		
26	スチルス 銅板	未処理	樹脂B	10						10	1.0	◎	◎		
27	スチルス 銅板	未処理	樹脂C	10						10	1.0	◎	◎		
1	溶融アルミニウム-ケイ素合金めっき銅板	20	樹脂F	10						10	1.0	△	△	△	比 較 例
2	溶融アルミニウム-ケイ素合金めっき銅板	20	樹脂A	10						10	0.2	×	×	◎	
3	スチルス 銅板	未処理	樹脂F	10						10	1.0	△	△	△	
4	スチルス 銅板	未処理	樹脂F	10						10	0.2	×	×	◎	

固体潤滑剤種類
 樹脂 A : 低密度ポリエチレンワックス、軟化点 110℃、平均粒径 4.0 μm
 樹脂 B : 低密度ポリエチレンワックス、軟化点 110℃、平均粒径 1.0 μm
 樹脂 C : 低密度ポリエチレンワックス、平均粒径 3.5 μm
 樹脂 D : 低密度ポリエチレンワックス、平均粒径 5.0 μm
 樹脂 E : 合成ワックス、融点 105℃、平均粒径 2.0 μm
 樹脂 F : 合成ワックス、平均粒径 2.0 μm
 シリカ : 平均粒径 10~20nm、pH 8.6、加熱残分約 20%

表 2 評価結果 (その1)

No.	金 属 板 種	クロマト 付 着 量 (mg/m ²)	クレタ 樹 脂 樹脂種	固 体 潤 滑 剤 種 類 及 び 組 成 比						シリ カ	膜 厚 (μm)	型かじ り性評 価結果	加工後 に発生 状況	脱脂性評 価 ¹⁾ 初脱 膜後皮膜 残存率	備 考
				PE ワックス	PE ワックスB	PTFE ワックス	パラフィン ワックス	ステアリン酸 Caワックス							
28	電気亜鉛めっき鋼板	20	樹脂D	10						10	1.0	◎	◎	◎	本
29	電気亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板	20	樹脂D	10						10	1.0	◎	◎	◎	
30	電気亜鉛-鉄合金めっき鋼板	20	樹脂D	10						10	1.0	◎	◎	◎	発
31	溶融亜鉛めっき鋼板	20	樹脂D	10						10	1.0	◎	◎	◎	
32	溶融亜鉛-7%Ni合金めっき鋼板	20	樹脂D	10						10	1.0	◎	◎	◎	明
33	溶融亜鉛-鉄合金めっき鋼板	20	樹脂D	10						10	1.0	◎	◎	◎	
34	溶融7%Ni-4%Cr合金めっき鋼板	20	樹脂D	10						10	1.0	◎	◎	◎	◎
35	溶融7%Ni-4%Cr-1%素-2%Ni合金めっき鋼板	20	樹脂D	10						10	1.0	◎	◎	◎	
36	溶融7%Ni-4%Cr-1%素合金めっき鋼板	20	樹脂D			10				10	1.0	◎	◎	◎	◎
37	溶融7%Ni-4%Cr-1%素合金めっき鋼板	20	樹脂D				10			10	1.0	◎	◎	◎	
38	溶融7%Ni-4%Cr-1%素合金めっき鋼板	20	樹脂D					10		10	1.0	◎	◎	◎	◎
39	溶融7%Ni-4%Cr-1%素合金めっき鋼板	20	樹脂D	10						10	2.0	◎	◎	◎	
40	溶融7%Ni-4%Cr-1%素合金めっき鋼板	20	樹脂D	10						10	3.0	◎	◎	◎	◎
41	溶融7%Ni-4%Cr-1%素合金めっき鋼板	20	樹脂D	10						10	5.0	◎	◎	◎	
42	溶融7%Ni-4%Cr-1%素合金めっき鋼板	20	樹脂D	5						10	1.0	◎	◎	◎	◎
43	溶融7%Ni-4%Cr-1%素合金めっき鋼板	20	樹脂D	10						0	1.0	◎	◎	◎	
44	溶融7%Ni-4%Cr-1%素合金めっき鋼板	20	樹脂D		10					10	1.0	◎	◎	◎	◎
45	溶融7%Ni-4%Cr-1%素合金めっき鋼板	20	樹脂E	10						10	1.0	◎	◎	◎	

表 2 評価結果 (その2)

No.	金 属 板 種	クロム-ト 付着量 (mg/m ²)	ウレタン 樹脂 樹脂種	固体潤滑剤種類及び組成比					シリ カ	膜 厚 (μ m)	型かじ り性評 価結果	加工後 が発生 状況	脱脂性評 価7M剥脱 膜後皮膜 残存率	備 考
				PE ワックス	PE ワックス	PTFE ワックス	バフイン ワックス	ステアリン酸 Caワックス						
46	ステンレス 鋼板	未処理	樹脂D	添加量 (%)	添加量 (%)	添加量 (%)	添加量 (%)	添加量 (%)	10	1.0	◎	◎	◎	本 発 明
47	ステンレス 鋼板	未処理	樹脂D			10			10	1.0	◎	◎	◎	
48	ステンレス 鋼板	未処理	樹脂D				10		10	1.0	◎	◎	◎	
49	ステンレス 鋼板	未処理	樹脂D						10	1.0	◎	◎	◎	
50	ステンレス 鋼板	未処理	樹脂D	10					10	0.5	◎	◎	◎	
51	ステンレス 鋼板	未処理	樹脂D	10					0	1.0	◎	◎	◎	
52	ステンレス 鋼板	未処理	樹脂E	10					10	1.0	◎	◎	◎	
53	7Mニッケル合金板	未処理	樹脂A	10					10	1.0	◎	◎	◎	
54	7Mニッケル合金板	未処理	樹脂D	10					10	1.0	◎	◎	◎	
55	冷 延 鋼 板	未処理	樹脂A	10					10	1.0	◎	◎	◎	
56	冷 延 鋼 板	未処理	樹脂D	10					10	1.0	◎	◎	◎	
5	7Mニッケル合金板	未処理	樹脂F	10					10	1.0	△	△	△	比 較 例
6	冷 延 鋼 板	未処理	樹脂F	10					10	1.0	△	△	△	
7	冷 延 鋼 板	未処理	樹脂D	10					10	0.2	×	×	×	

樹脂

樹脂D: シリコン樹脂

樹脂E: シリコン樹脂

樹脂F: 7M系樹脂 (比較材)

樹脂G: 7M系樹脂 (比較材)

固体潤滑剤種類

PEワックス: 低密度ポリエチレンワックス、軟化点 110℃、平均粒径 4.0 μ mPEワックス: 低密度ポリエチレンワックス、軟化点 110℃、平均粒径 1.0 μ mPTFEワックス: 結晶性PTFEワックス、平均粒径 3.5 μ mバフインワックス: 合成バフインワックス、融点 105℃、平均粒径 5.0 μ mステアリン酸カルシウムワックス: 平均粒径 2.0 μ m

シリカ コイゲルシリカ: 平均粒径 10~20nm、pH 8.6、加熱残分約20%

請 求 の 範 囲

1. ポリウレタン水性組成物（A）と、前記ポリウレタン水性組成物の固形分に対して1～30wt%の潤滑機能付与剤（B）とを含み、前記ポリウレタン水性組成物は皮膜形成性であり、形成される皮膜はアルカリ可溶型である、アルカリ可溶型潤滑皮膜形成用塗料組成物。

2. さらに前記ポリウレタン水性組成物の固形分に対して1～30wt%のシリカ粒子（C）を含む請求項1記載の塗料組成物。

3. ポリウレタン水性組成物（A）が、ポリエステルポリオールからなる請求項1または2記載の塗料組成物。

4. ポリウレタン水性組成物（A）が親水性基としてカルボキシル基もしくはスルホン酸基又はその塩を含む請求項1または2記載の塗料組成物。

5. ポリウレタン水性組成物（A）の前記親水性基がカルボキシル基もしくはスルホン酸基のNa塩もしくはK塩である請求項4記載の塗料組成物。

6. ポリウレタン水性組成物（A）中に含まれるカルボキシル基もしくはスルホン酸基が、酸価で25～180の範囲である請求項5記載の塗料組成物。

7. ポリウレタン水性組成物（A）を構成するポリエステルポリオールが、脂肪族二塩基酸、それらのジアルキルエステル又はそれらの混合物とエチレングリコールを反応させてなる請求項3記載の塗料組成物。

8. 潤滑機能付与剤（B）が、ポリオレフィン系ワックス、フッ素系ワックス、パラフィン系ワックス、ステアリン酸系ワックスのうちの1種または2種以上からなる請求項1～5のいずれかに記載

の塗料組成物。

9. 金属製品の表面に、ポリウレタン樹脂（A'）と前記ポリウレタン樹脂に対して1～30wt%の潤滑機能付与剤（B）とを含む潤滑皮膜が形成されており、前記潤滑皮膜はアルカリ可溶性でありかつ皮膜厚さが0.5～5 μ mである潤滑表面処理金属製品。

10. 前記潤滑皮膜がさらに前記ポリウレタン樹脂に対して1～30wt%のシリカ粒子（C）を含む請求項9記載の潤滑表面処理金属製品。

11. ポリウレタン樹脂（A'）が、ポリエステルポリオールからなる請求項9または10記載の潤滑表面処理金属製品。

12. ポリウレタン樹脂（A'）が親水性基としてカルボキシル基もしくはスルホン酸基又はその塩を含む請求項9または10記載の潤滑表面処理金属製品。

13. ポリウレタン樹脂（A'）の前記親水性基がカルボキシル基もしくはスルホン酸基のNa塩もしくはK塩である請求項12記載の潤滑表面処理金属製品。

14. ポリウレタン樹脂（A'）中に含まれるカルボキシル基もしくはスルホン酸基が、酸価で25～180の範囲である請求項13記載の潤滑表面処理金属製品。

15. ポリウレタン樹脂（A'）を構成するポリエステルポリオールが、脂肪族二塩基酸、それらのジアルキルエステル又はそれらの混合物とエチレングリコールを反応させてなる請求項11記載の潤滑表面処理金属製品。

16. 潤滑機能付与剤（B）が、ポリオレフィン系ワックス、フッ素系ワックス、パラフィン系ワックス、ステアリン酸系ワックスのうちの1種または2種以上からなる請求項9～14のいずれかに記載の潤滑表面処理金属製品。

17. i) ポリウレタン水性組成物 (A) と前記ポリウレタン水性組成物の固形分に対して 1 ~ 30wt% の潤滑機能付与剤 (B) とを含み、前記ポリウレタン水性組成物は皮膜形成性であり、形成される皮膜はアルカリ可溶性である塗料組成物を、金属製品の表面に塗工してアルカリ可溶型潤滑皮膜を形成する工程と、

ii) 前記アルカリ可溶型潤滑皮膜で表面処理された金属製品を成形加工する工程と、

iii) 成形加工された前記金属製品をアルカリで処理して前記アルカリ可溶型潤滑皮膜を除去する工程を含む金属製品の製造方法。

18. さらに前記ポリウレタン水性組成物の固形分に対して 1 ~ 30wt% のシリカ粒子 (C) を含む請求項 17 記載の方法。

19. ポリウレタン水性組成物 (A) が、ポリエステルポリオールからなる請求項 17 または 18 記載の方法。

20. ポリウレタン水性組成物 (A) が親水性基としてカルボキシル基もしくはスルホン酸基又はその塩を含む請求項 17 または 18 記載の方法。

21. ポリウレタン水性組成物 (A) の前記親水性基がカルボキシル基もしくはスルホン酸基の Na 塩もしくは K 塩である請求項 20 記載の方法。

22. ポリウレタン水性組成物 (A) 中に含まれるカルボキシル基もしくはスルホン酸基が、酸価で 25 ~ 180 の範囲である請求項 21 記載の方法。

23. ポリウレタン水性組成物 (A) を構成するポリエステルポリオールが、脂肪族二塩基酸、それらのジアルキルエステル又はそれらの混合物とエチレングリコールを反応させてなる請求項 19 記載の方法。

24. 潤滑機能付与剤（B）が、ポリオレフィン系ワックス、フッ素系ワックス、パラフィン系ワックス、ステアリン酸系ワックスのうちの1種または2種以上からなる請求項19～23のいずれかに記載の方法。

Fig.1

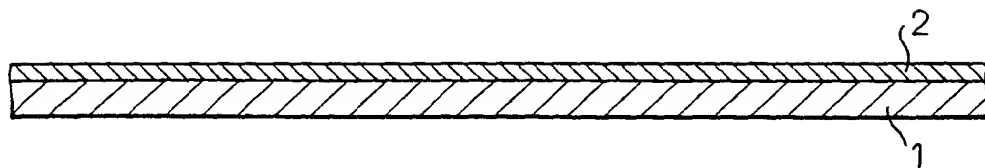


Fig.2

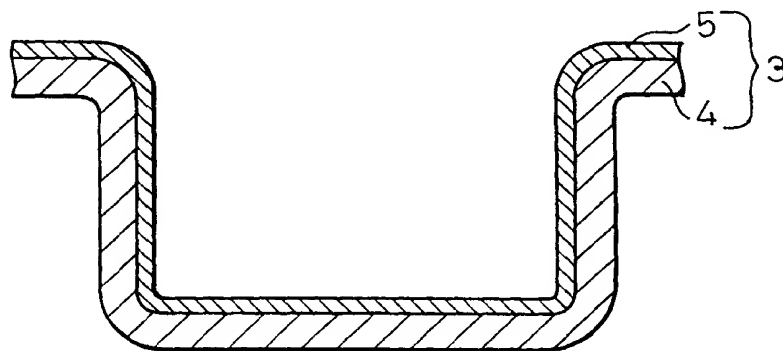
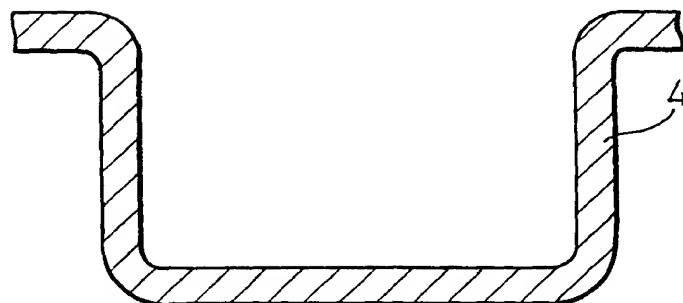


Fig.3





.

.

.

.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01127

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ .C09D175/04, C09D191/06, C09D5/00, B21D22/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ .C09D175/04, C09D191/06, C09D5/00, B21D22/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-109376, A (Kawasaki Steel Corporation), 28 April, 1998 (28.04.98) (Family: none) Comparison Steel Plate 6	1, 6, 8, 9, 14, 16
A	JP, 10-88364, A (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.), 07 April, 1998 (07.04.98) (Family: none)	1-24
A	JP, 5-255587, A (KANSAI PAINT CO., LTD.), 05 October, 1993 (05.10.93) (Family: none)	1-16
A	JP, 8-127735, A (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.), 21 May, 1996 (21.05.96) (Family: none)	1-16
A	JP, 6-145559, A (Nippon Parkerizing Co., Ltd.), 24 May, 1994 (24.05.94) (Family: none)	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 01 May, 2000 (01.05.00)	Date of mailing of the international search report 16.05.00
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/01127

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷. C09D175/04, C09D191/06, C09D5/00, B21D22/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷. C09D175/04, C09D191/06, C09D5/00, B21D22/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-109376, A (川崎製鉄株式会社) 28. 4月. 1998 (28. 04. 98) (ファミリーなし) 比較鋼板 6	1, 6, 8, 9, 14, 16
A	JP, 10-88364, A (住友軽金属工業株式会社) 7. 4月. 1998 (07. 04. 98) (ファミリーなし)	1-24
A	JP, 5-255587, A (関西ペイント株式会社) 5. 10月. 1993 (05. 10. 93) (ファミリーなし)	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 05. 00

国際調査報告の発送日

16.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子



4V

2935

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-127735, A (住友軽金属工業株式会社) 21. 5月. 1996 (21. 05. 96) (ファミリーなし)	1-16
A	JP, 6-145559, A (日本パーカライジング株式会社) 24. 5月. 1994 (24. 05. 94) (ファミリーなし)	1-16